



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

(10) DE 100 10 983 A 1

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 5/18**  
C 09 J 123/08  
C 09 J 133/10  
C 09 J 135/06  
G 09 F 3/02

(21) Aktenzeichen: 100 10 983.7  
(22) Anmeldetag: 7. 3. 2000  
(43) Offenlegungstag: 13. 9. 2001

DE 100 10 983 A 1

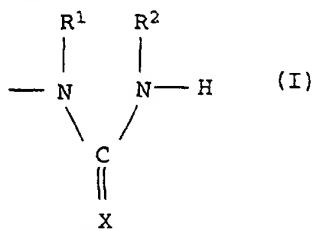
(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Staller, Christelle, Dr., Seltz, FR; Schumacher,  
Karl-Heinz, Dr., 67433 Neustadt, DE; Hartz, Oliver,  
68309 Mannheim, DE; Röckel, Harald, Dr., 67435  
Neustadt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Wiederabziehbare Schutzfolie

(55) Mit Klebstoff beschichtete, wiederabziehbare Schutzfolien und wiederabziehbare Etiketten, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff ein radikalisch polymerisierbares Copolymerisat enthält, welches zu 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, aus einer Verbindung A mit mindestens einer copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppe und einer Gruppe der Formel



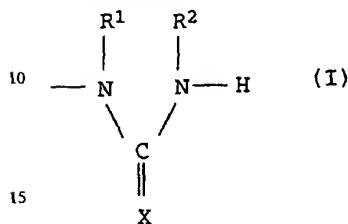
besteht, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkylgruppe oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen für eine überbrückende C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Alkylengruppe, die bis zu zweifach mit einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkoxygruppe oder Hydroxylgruppe substituiert sein kann, stehen und X für O oder S steht.

DE 100 10 983 A 1

# DE 100 10 983 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine mit Klebstoff beschichtete, wiederabziehbare Schutzfolie oder wiederabziehbare Etiketten, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff ein radikalisch polymerisierbares Copolymerisat enthält, welches zu 0,1 bis 5 10 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, aus einer Verbindung A mit mindestens einer copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppe und einer Gruppe der Formel I



besteht, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen für eine überbrückende C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, die bis zu zweifach mit einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder Hydroxylgruppe substituiert sein kann, stehen und X für O oder S steht.

Die Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen als Klebstoff, bzw. Klebrohstoff für wiederabziehbare Schutzfolien oder Etiketten ist bekannt. Ein Nachteil der mit diesen Klebstoffen beschichteten Schutzfolien oder Etiketten ist, daß nach dem Abziehen oft Rückstände des Klebstoffs auf dem Substrat verbleiben. Zur Verbrennung der rückstandsfreien Wiederabziehbarkeit werden den wässrigen Polymerdispersionen oft Vernetzer, z. B. Polyisocyanate, zugegeben. Das erfordert einen zusätzlichen Mischvorgang bei der Herstellung.

Haftklebstoffe auf Basis von Ethylenharnstoffgruppen enthaltenden Emulsionspolymerisaten sind in EP-A-822 206 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren rückstandsfrei wiederabziehbare Schutzfolien und Etiketten. Die Schutzfolien und Etiketten sollten jedoch trotzdem eine gute Haftung zu den Substraten haben. Die Klebstoffsicht sollte weiterhin gut auf der Folie oder dem Etikett haften sowie transparent, alterungs- und lichtbeständig sein.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Schutzfolien und Etiketten gefunden.

Die erfindungsgemäßen Schutzfolien und Etiketten sind mit einem Klebstoff beschichtet.

Der Klebstoff enthält ein radikalisch polymerisiertes Copolymerisat, welches zu

0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise zu

35 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt zu

1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat,

aus einer Verbindung A mit mindestens einer Gruppe der oben angegebenen Formel I besteht.

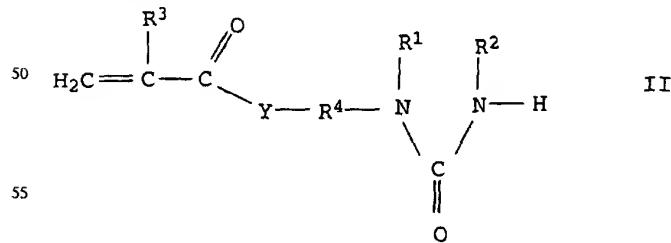
Bevorzugt stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen für eine überbrückende C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe. X steht bevorzugt für O.

40 Besonders bevorzugt stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, insbesondere eine Ethylengruppe, welche die beiden N-Atome verbindet.

Bei der copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppe in Verbindung A handelt es sich vorzugsweise um eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

45 Die Verbindung A enthält vorzugsweise eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe und eine Gruppe der Formel I.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Verbindung A um Verbindungen der Formel

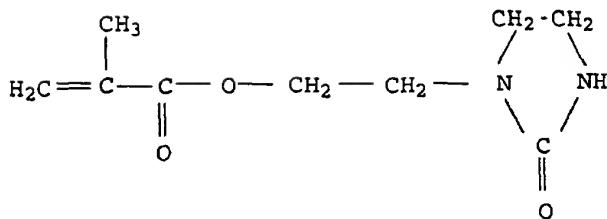


60 worin R<sup>3</sup> für ein H-Atom oder eine Methylgruppe, Y für -O- oder -NH-, R<sup>4</sup> für eine zwciwertige C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylengruppe stehen und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> die oben genannte Bedeutung haben.

Vorzugsweise steht R<sup>3</sup> für eine Methylgruppe, X für -O-, R<sup>4</sup> für eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam für eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe.

Besonders bevorzugt Verbindungen A sind (1-(2-Methacryloyloxyethyl)imidazolin-2-on, bekannt als Ureidoethylenmethacrylat (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ethylen; X = O; R<sup>3</sup> = Methyl, kurz UMA):

65



10

10

oder Ureidoethylenacrylat.

Das Copolymerisat ist aufgebaut aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere).

Vorzugsweise besteht das Copolymerisat zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylthern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

20

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

25

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

25

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

30

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

30

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate, wobei die Acrylate jeweils besonders bevorzugt sind.

35

Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Mischungen dieser Monomere.

Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfosäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

35

Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

40

Als weitere Monomere seien darüber hinaus Phenyloxyethylglykolmono-(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino-(meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth-)acrylat genannt.

Als weitere Monomere seien auch vernetzende Monomere genannt. Insbesondere kommen Monomere in Betracht, die mit UV-Licht vernetzbare Gruppen enthalten, z. B. ein Monomer mit einer Benzophenongruppe.

45

Die Herstellung des Copolymerisats erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform durch Emulsionspolymerisation; es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

Die Herstellung kann jedoch z. B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen. Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

50

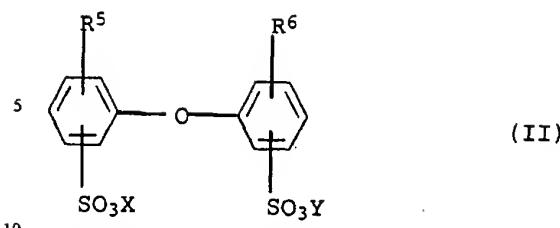
Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende, grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettsäuren (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>36</sub>), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>).

55

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II

60

65



10 worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und C und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen 11 in denen X und Y Natrium, R<sup>5</sup> ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R<sup>6</sup> Wasserstoff oder R<sup>5</sup> ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

15 Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

20 Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, verwendet.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxydischwefelsäure, z. B. Natriumperoxidisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert.-Butylhydroperoxid.

25 Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator-Systeme.

30 Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

35 Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure, wie Natriumdisulfit, Bisulfatadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel, wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

40 Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

45 Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

50 Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

55 Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z. B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z. B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Der Anteil dieser Regler kann im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung insbesondere 0,05 bis 0,8 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren betragen. Im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung ist die Mitverwendung eines Reglers weniger bevorzugt. Die Regler enthalten keine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe. Die Regler bewirken einen Abbruch der Polymerisationskette und werden daher endständig an die Polymerketten gebunden.

60 Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Riegel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zulaufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgiertem Zustand enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

# DE 100 10 983 A 1

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfächmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

5

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95%, Initiator zugesezt.

10

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

15

Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

20

Der pH-Wert wird vorzugsweise auf pH-Werte kleiner 7,5, also sauer bzw. schwach sauer eingestellt.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengenerationen kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach der für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

25

Das so hergestellte Copolymerisat wird vorzugsweise in Form seiner wäßrigen Dispersion verwendet.

30

Eine andere bevorzugte Ausführungsform zur Herstellung des Copolymerisats ist die Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel. Das Lösungsmittel wird anschließend vorzugsweise entfernt. Das weitgehend lösungsmittelfreie Copolymerisat kann dann vorzugsweise als Schmelzhaftklebstoff Verwendung finden.

35

Vorzugsweise handelt es sich bei Copolymerisaten, welche als Schmelzhaftklebstoff Verwendung finden, um mit UV-Licht vernetzbare Copolymerisate. Die Copolymerisate enthalten entsprechend bevorzugt mit UV-Licht vernetzbare Monomere (s. oben). Der Gehalt dieser Monomeren beträgt insbesondere 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat.

Vorzugsweise werden die Copolymerisate durch Polymerisation der Monomeren, in Lösungsmitteln eines Siedebereichs von 50 bis 150°C, vorzugsweise von 60 bis 120°C unter Verwendung der üblichen Mengen an Polymerisationsinitiatoren, die im allgemeinen bei 0,01 bis 10, insbesondere bei 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren liegt, hergestellt. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol, vorzugsweise Isopropanol und/oder Isobutanol sowie Kohlenwasserstoffe wie Toluol und insbesondere Benzine eines Siedebereichs von 60 bis 120°C in Frage. Ferner können Ketone, wie Aceton, Methylketon und Ester, bei Essigsäureethylester sowie Gemische von Lösungsmitteln der genannten Art eingesetzt werden, wobei Gemische, die Isopropanol und/oder Isobutanol in Mengen von 5 bis 95, insbesondere von 10 bis 80, vorzugsweise von 25 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Lösungsmisch, enthalten, vorgezogen werden.

40

Als Polymerisationsinitiatoren kommen bei der Lösungspolymerisation beispielsweise Azoverbindungen oder Ketonperoxide in Betracht.

45

Nach der Polymerisation in Lösung können die Lösungsmittel gegebenenfalls unter verminderter Druck abgetrennt werden, wobei man bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 100 bis 150°C arbeitet. Die Polymerisate können dann in lösungsmittelfreiem Zustand, d. h. als Schmelzen, eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch von Vorteil, die UV-vernetzbaren Polymerisate durch Polymerisation in Substanz, d. h. ohne Mitverwendung eines Lösungsmittels, herzustellen, wobei man eharngenweise oder auch kontinuierlich, z. B. nach den Angaben der US-PS 4 042 768, arbeiten kann.

50

Vorzugsweise werden die so erhaltenen Copolymerisate als Schmelze, d. h. im wesentlichen lösungsmittelfrei (Lösungsmittelgehalt vorzugsweise kleiner 2 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat), als Schmelzhaftklebstoff verwendet.

55

Die Glasübergangstemperatur des Copolymerisats liegt unabhängig vom Herstellungsverfahren bevorzugt unter 30°C, insbesondere beträgt sie -60 bis +20°C, besonders bevorzugt -50 bis 0°C und ganz besonders bevorzugt -50 bis -10°C.

60

Die Glasübergangstemperatur lässt sich nach üblichen Methoden, wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z. B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

Das Copolymerisat hat unabhängig von der Art seiner Herstellung vorzugsweise eine Schälfestigkeit, als Maß für die Haftung von 0,5 bis 10, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Newton/25 mm. Im Falle vernetzbarer Copolymerisate, z. B. mit UV-Licht vernetzbare Copolymerisate gilt der vorstehende Wert nach Vernetzung.

65

Der vorstehende Wert für die Schälfestigkeit wird in folgender Weise bestimmt.

Das Copolymerisat wird auf eine Polyethylenfolie aufgetragen. Die Auftragsmenge beträgt 20 g pro m<sup>2</sup> Folie.

Nach der Trocknung, soweit notwendig, und gegebenenfalls nach UV-Vernetzung, wird ein 25 mm breiter Streifen der beschichteten Folie auf Edelstahl aufgeklebt. Der Anpreßdruck beträgt 2,5 kg (mit einer Rolle).

70

Anschließend wird die Kraft zum Abziehen des Streifens bei 21°C in einer Zugprüfmaschine nach ASTM1 bestimmt. Das Copolymerisat wird als Bindemittel im Klebstoff verwendet.

75

Der Klebstoff kann allein aus dem Copolymerisat, bzw. der wäßrigen Dispersion des Copolymerisats bestehen.

Der Klebstoff kann noch weitere Zusatzstoffe, z. B. Netzmittel, Verdicker, Stabilisatoren, Sichtschutzmittel, Biozide enthalten.

80

Insbesondere handelt es sich um einen wäßrigen Klebstoff oder einen Schmelzhaftklebstoff.

85

Bei der erfundsgemäßen Schutzfolie handelt es sich bevorzugt um eine mit dem Klebstoff einseitig beschichtete thermoplastische Folie. In Betracht kommen geeignete Polymerfolien, wie Folien aus Polyolefinen, z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyolefincopolymeren, Folien aus Polyestern oder Polyacetat.

# DE 100 10 983 A 1

Bei der Folie kann es sich auch um einen Folienverbund aus unterschiedlichen Polymerfolien handeln.

Gegebenenfalls kann auch auf die Oberfläche der Folie ein Haftvermittler aufgebracht werden, um die Haftung der Klebstoffsicht zu verbessern.

- Bei den erfindungsgemäßen Etiketten kann es sich um Etiketten aus Papier oder vorzugsweise einer thermoplastischen Folie handeln. Als thermoplastische Folie kommen die oben aufgeführten Polymerfolien in Betracht. Die Etiketten sind einseitig mit Klebstoff beschichtet.

Der Klebstoff kann nach üblichen Methoden wie Rakeln, Streichen auf die Schutzfolien oder Etiketten aufgetragen werden.

Die Auftragsmenge beträgt bevorzugt 0,1 bis 20 g, besonders bevorzugt 2 bis 15 g Copolymerisat pro m<sup>2</sup>.

- Nach dem Auftragen folgt gegebenenfalls ein Trocknungsschritt zur Entfernung des Wassers. Im Falle der UV-vernetzbaren Copolymerisate erfolgt nach dem Auftragen die UV-Vernetzung.

Die Haftung der Klebstoffsicht auf den Schutzfolien oder Etiketten ist sehr gut.

Die Schutzfolie eignet sich als Schutz, insbesondere während des Transports und der Lagerung von Gegenständen. Bei den zu schützenden Gegenständen kann es sich z. B. um solche aus Metall, Holz, Glas oder Kunststoff handeln.

- Genannt seien z. B. Kraftfahrzeugkarosserien oder Karosserieenteile, lackierte Oberflächen, transparente Oberflächen. Die Etiketten eignen sich insbesondere z. B. für Verpackungsoberflächen, Bücher etc.

Die Schutzfolien und Etiketten können von den Gegenständen wieder abgezogen werden, ohne daß ein Klebstoffrückstand auf dem Gegenstand verbleibt. Die Haftung auf den Gegenständen ist gut; trotzdem lassen sich die Schutzfolien und Etiketten leicht abziehen.

20

## Beispiele

### I. Herstellung von Polymerdispersionen

25

#### 1. Herstellung der Dispersion mit 2% UMA

	Vorlage (g)	Monomer- Emulsion (g)	Initiator	Nachkatalyse (g)
30 Wasser	260	303		
35 Polymersaat (33 %ige in Wasser)	3,25			
40 Emulgator- lösung 1		14,3		
45 Emulgator- lösung 2		4,8		
50 2-EHA		214,5		
nBA		436,1		
UMA		14,3		
MMA		42,9		
AS		7,15		
55 NaPS 2,5%ige Lösung in Wasser			57,2	
60 t-BHP 10 %ige Lösung in Wasser				21,4
Rongalit C 18 %ige Lösung in Wasser				10,7

#### Emulgatorlösung 1

65

30 gew.-%ige Lösung des Natriumsalzes eines Schwefelsäurehalbestergemisches von C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-alkyl-Ethoxylaten (mittlerer EO-Grad 30) in Wasser (Disponil FES 77 der Henkel KgaG).

# DE 100 10 983 A 1

## Emulgatorlösung 2

45 gew.-%ige Lösung von (Dodecylsulfonylphenoxy)benzolsulfonsäurenatriumsalz (Dowfax 2A1 der Dow Chemicals).

5

MMA: Methylmethacrylat

2-EHA: 2-Ethylhexylacrylat

nBA: n-Butylacrylat

AS: Acrylsäure

UMA: Ureidomethacrylat 25%ige Lösung in der angegebenen MMA-Menge

10

NaPS: Natriumperoxodisulfat

t-BHP: tert.-Butylhydroperoxid.

### Fahrweise

15

Die Vorlage wurde in einen 2-Liter-Kolben mit Rückflußkühler, Stickstoffeinführung und Metallrührer gefüllt. Unter Stickstoffspülung wurde auf 90°C gebracht. 20% der Initiatorlösung wurden in 2 Minuten zugegeben. Nach 5 Minuten wurde die Monomer-Emulsion innerhalb von 3 Stunden zugegeben. Gleichzeitig wurde die restliche Initiator-Lösung innerhalb von 3,5 Stunden zugegeben. Nach dem Ende des Initiator-Zulaufes wurde für 30 Minuten nachpolymerisiert. Dann wurde auf 80°C gekühlt und die Nachkatalysator-Lösung und der Ammoniak zugegeben.

20

### 2. Dispersion ohne UMA (zum Vergleich)

25

Die Durchführung entspricht Beispiel 1; UMA wurde jedoch durch MMA ersetzt.

### 3. Dispersion mit 1% UMA

Die Durchführung entspricht Beispiel 1, mit folgenden Änderungen:

30

UMA: 7,15 g

MMA: 21,45 g

nBA: 464,75 g.

### 4. Dispersion mit 3% UMA

35

Die Durchführung entspricht Beispiel 1, mit folgenden Änderungen:

40

UMA: 21,45 g

MMA: 64,35 g

nBA: 407,55 g.

## II. Herstellung der Schutzfolien und anwendungstechnische Prüfung

Die Dispersion wurde auf eine Polyethylenfolie (PE mit Corona vorbehandelt) mit 5 bis 6 g/m<sup>2</sup> aufgerakelt und bei 90°C 3 Minuten getrocknet.

45

### Prüfung auf rückstandsfreies Abziehen

50

Dieser Test besteht in der Bewertung des Aussehens der zu schützenden Oberfläche nach dem Abziehen der Schutzfolie. Die mit der Folie beklebte Oberfläche wird 1 bzw. 4 Wochen bei 50°C und 80% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann werden die Folien von Hand einmal langsam und einmal rasch abgezogen und der Rückstand auf der Substratoberfläche per Augenschein beurteilt. Im optimalen Falle ist die Oberfläche frei von Rückständen des Klebstoffs.

Bewertet wird nach folgender Skala:

55

1. Substratoberfläche unverändert
2. Umriß der Schutzfolie auf Oberfläche erkennbar
3. Abdruck der Folie als Schatten erkennbar
4. Etwas Klebstoffrückstand auf Oberfläche
5. Klebstoffsicht teilweise auf Oberfläche übertragen
6. Klebstoffsicht ganz auf Oberfläche übertragen.

60

Das Abziehen wird nach folgender Skala beurteilt:

65

- A) kaum Haftung
- B) leicht abziehbar
- C) schwer abziehbar.

Geprüft wurde auf Stahl, Polycarbonat und Plexiglas.

DE 100 10 983 A 1

	Dispersion	Abzug	Plexiglas		Polycarbonat		Stahl	
			1 Woche	4 Wochen	1 Woche	4 Wochen	1 Woche	4 Wochen
5	Dispersion ohne UMA	langsam rasch	B6 B6	B6 B6	B6 B6	B6 B6	B6 B6	B6 B6
10	Dispersion mit 1 % UMA	langsam rasch	B1 B1	B1 B1	B4 B4	B4 B4	B4 B4	B4 B4
15	Dispersion mit 2 % UMA	langsam rasch	B1 B1	B1 B1	B4 B1	B4 B1	B1 B4	B4 B4
	Dispersion mit 3 % UMA	langsam rasch	B1 B1	B1 B1	B1 B1	B1 B1	B2 B4	B2 B2

	Dispersion	Abzug	Plexiglas		Polycarbonat		Stahl	
20	Acronal® 50 D	langsam rasch	C4 C1	C4 C4	C6 C6	C6 C6	C5 C6	C5 C6
25	Acronal® 50 D mit 1,5 % Isocyanat (Basonal® FDS 3425)	langsam rasch	B1 B1	B1 B1	C1 C1	B1 B1	C3 C3	B3 B3

30 Acronal® 50 D ist ein handelsüblicher Klebrohstoff auf Dispersionsbasis, der von der BASF für die Anwendung Schutzfolien verkauft wird. Acronal® 50 D wird mit Isocyanat-Vernetzer abgemischt, um ein rückstandsfreies Wiederablösen der Schutzfolie vom Substrat zu gewährleisten.

Quickstick, Schälfestigkeit und Kratztest auf PE-Folie

- 35 Die Dispersioen wurden auf 25 mm breite Stücke PE-Folie mit 20 g/m<sup>2</sup> aufgerakelt und 3 Minuten bei 90°C getrocknet.  
 Die so erhaltenen Schutzfolien wurden auf eine Stahlplatte geklebt und Quickstick und Schälfestigkeit bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit geprüft.  
 40 Die Schälfestigkeit wurde nach 24 h Lagerung in einer Zugprüfmaschine mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/min bestimmt.

Kratztest

- 45 1. kein Abkratzen möglich  
 2. schwierig abzukratzen  
 3. leicht abzukratzen.

Die Haftung der Dispersion auf der Folie wird mittels des Kratztests geprüft: Je schwieriger der Film abzukratzen ist, 50 desto besser ist die Haftung der Dispersion. Optimal ist die Note 1.

Quickstick

Zur Bestimmung des Quickstick-Werts wurde aus einem 17,5 cm langen und 2,5 cm breiten Prüfstreifen durch Einspannen beider Enden in die Klemmbacken einer Zugmaschiene eine Schlaufe gebildet, die dann mit einer chromierten Stahloberfläche mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min (Herabsenken der Schlaufe auf das chromierte Stahlblech) in Kontakt gebracht wird. Nach vollflächigem Kontakt wird die Schlaufe sofort wieder abgezogen und die dabei ermittelte Maximalkraft in N/2,5 cm als Maß für den Quickstick-Wert (Schlingewert, Tack) bestimmt.

60

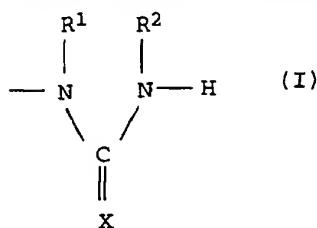
65

## Ergebnisse

Dispersion	Qickstick N/25 mm	Schälfestigkeit in N/25 mm nach 24 h La- gerung	Kratztest
Dispersion ohne UMA	5,6	6,4	2
Dispersion mit 1 % UMA	2,6	2,6	1
Dispersion mit 2 % UMA	2,9	3,5	1
Dispersion mit 3 % UMA	3,7	4,5	1
Acronal® 50 D	6,5	7,2	3
Acronal® 50 D mit 1,5 % Isocyanat (Ba- sonal® FDS 3425)	3,7	2,5	1

## Patentansprüche

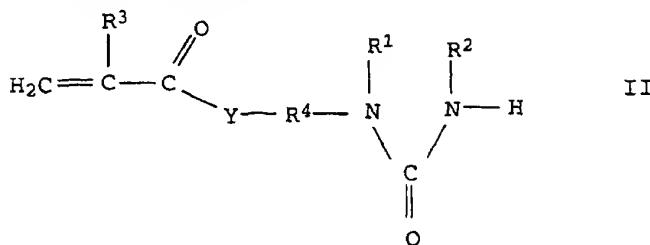
1. Mit Klebstoff beschichtete, wiederabziehbare Schutzfolien und wiederabziehbare Etiketten, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff ein radikalisch polymerisierbares Copolymerisat enthält, welches zu 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, aus einer Verbindung A mit mindestens einer copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppe und einer Gruppe der Formel I



besteht, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen für eine überbrückende C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, die bis zu zweifach mit einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder Hydroxylgruppe substituiert sein kann, stehen und X für O oder S steht.

2. Schutzfolien und Etiketten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der ethylenisch ungesättigten Gruppe in Verbindung A um eine Acryl- oder Methacrylgruppe handelt.

3. Schutzfolien und Etiketten gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung A um eine Verbindung der Formel II



handelt, worin R<sup>3</sup> für ein H-Atom oder eine Methylgruppe, Y für -O- oder -NH-, R<sup>4</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylengruppe stehen.

4. Schutzfolien und Etiketten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat zu mindestens 40 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl(meth)acrylaten, Vinyl estern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylketonen mit bis zu 10 C-Atomen enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut ist.

5. Schutzfolien und Etiketten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Copolymerisat um ein Emulsionscopolymerisat handelt.

# DE 100 10 983 A 1

6. Schutzfolien und Etiketten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Klebstoff um einen Schmelzhaftklebstoff handelt und das Copolymerisat durch Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt wird.
- 5        7. Schutzfolien und Etiketten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat eine Schälfestigkeit von 1 bis 5 Newton hat, bei einer Auftragsmenge von 20 g Copolymerisat auf 1 m<sup>2</sup> Polyethylenfolie, Verkleben eines 25 mm breiten Streifens der beschichteten Polyethylenfolie mit Stahl mit einem Anpreßdruck von 2,5 kg und Abziehen des Streifens bei 21°C.
- 10      8. Schutzfolien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine mit Klebstoff beschichtete thermoplastische Folie, insbesondere eine Polyethylenfolie, handelt.
9. Etiketten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Folienetiketten handelt.
10. Verwendung eines Copolymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Bindemittel in Klebstoffen für wie-derabziehbare Schutzfolien und Etiketten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65